

PRODUCTION OF OXIDE PIEZOELECTRIC SUBSTANCE

Patent number: JP10251093
Publication date: 1998-09-22
Inventor: SHIMANUKI SENJI; YAMASHITA YOHACHI
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- **international:** C30B19/12; C30B29/30; H01L41/24
- **european:**
Application number: JP19970061204 19970314
Priority number(s):

Abstract of JP10251093

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing an oxide piezoelectric substance which obviates the occurrence of defects, such as inclusions, growth stress and twin crystals in a single crystal in spite of an increase in its area, has excellent piezoelectric characteristics and dielectric characteristics and are uniform in these characteristics.

SOLUTION: This process consists in producing the multiple perovskite type oxide piezoelectric substance essentially consisting of lead oxide and contg. at least one of the oxides selected from niobium oxide and tantalum oxide by epitaxially growing a soln. essentially consisting of the lead oxide and contg. at least one of the oxides selected from the niobium oxide and tantalum oxide onto a substrate consisting of the oxide single crystal. When the inter-lattice face spacing of the substrate is defined as (as) and the inter-lattice face spacing of the multiple perovskite type oxide piezoelectric substance as (ap), the difference (ap -as) between the respective inter-lattice face spacings is set at $\leq 0.05\text{nm}$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

Family list

1 family member for:

JP10251093

Derived from 1 application.

[Back to JP1025](#)

1 PRODUCTION OF OXIDE PIEZOELECTRIC SUBSTANCE

Publication info: **JP10251093 A** - 1998-09-22

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251093

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) IntCl.⁵

識別記号

F I

C 3 0 B 19/12

C 3 0 B 19/12

29/30

29/30

C

H 0 1 L 41/24

H 0 1 L 41/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-61204

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 嶋貫 専治

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社
東芝柳町工場内

(72) 発明者 山下 洋八

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社
東芝柳町工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 酸化物圧電体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大面積にしても単結晶内部に包有物、成長応力歪、双晶などの欠陥が生じず、しかも圧電特性や誘電特性に優れ、かつそれらの特性が均一な酸化物圧電体の製造方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 酸化物単結晶からなる基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエビタキシャル成長させて酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む複合ペロブスカイト型酸化物圧電体を製造する方法において、前記基板の格子面間隔を (a_s) 、前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔を (a_p) とした時、前記各格子面間隔の差 $(a_s - a_p)$ を 0.05 nm 以下に設定することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物単結晶からなる基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエピタキシャル成長させて酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む複合ペロブスカイト型酸化物圧電体を製造する方法において、

前記基板の格子面間隔を (a_s) 、前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔を (a_e) とした時、前記各格子面間隔の差 $(a_s - a_e)$ を 0.05 nm 以下に設定することを特徴とする酸化物圧電体の製造方法。

【請求項2】 前記基板上に前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体をエピタキシャル成長させ、前記基板側および前記酸化物圧電体側にそれぞれ電極を配置し、 $0.01 \sim 1 \text{ kV/mm}$ の電圧を印加して分極した後、前記基板及び電極を除去することを特徴とする請求項1記載の酸化物圧電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超音波診断装置や超音波探傷装置などの超音波送受信素子である超音波プローブに用いられる酸化物圧電体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】超音波診断装置や超音波探傷装置などのに用いられる超音波プローブは、圧電素子を主体として構成され、超音波を対象物に向けて照射し、その対象物における音響インピーダンスの異なる界面からの反射エコーを受信することにより前記対象物の内部状態を画像化することができる。従来、圧電素子としては、電気機械結合係数 (k_p, k_t) などが大きく、かつケーブルや装置浮遊容量による損失が少ない送受信回路とのマッチングが取りやすい誘電率の大きなチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)系セラミックが用いられている。

【0003】現在、超音波プローブは厚さが数 $10 \mu\text{m}$ ～数 $100 \mu\text{m}$ の短冊状の圧電素子を数 $10 \sim 200$ 個程度配列したアレイプローブが主流であり、圧電素子数は高分解能化の要求と共に増加する傾向にある。また、超音波プローブの高感度化や高帯域化の要求に対しても圧電素子自体の圧電特性の向上が求められている。これらの要求に対しては大きな電気機械結合係数を有する $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1-x}, \text{Nb}_{1-x})_{1-x} \text{Ti}_x] \text{O}_3$ (ただし、 x は $0.05 \leq x \leq 0.20$ を示す)、 $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1-y}, \text{Nb}_{1-y})_{1-y} \text{Ti}_y] \text{O}_3$ (ただし、 y は $0.20 \leq y \leq 0.40$ を示す)、 $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1-z}, \text{Nb}_{1-z})_{1-z} \text{Ti}_z] \text{O}_3$ (ただし、 z は $0.30 \leq z \leq 0.50$ を示す)、 $\text{Pb}[(\text{Co}_{1-u}, \text{Nb}_{1-u})_{1-u} \text{Ti}_u] \text{O}_3$ (ただし、 u は $0.10 \leq u \leq 0.30$ を示す)、 $\text{Pb}[(\text{Al}_{1/2}, \text{Nb}_{1/2})_{1-u} \text{Ti}_u] \text{O}_3$ (た

だし、 A は Sc 、 In 、 Fe 、 Y および希土類元素から選ばれる1種、 w は $0.30 \leq w \leq 0.50$ を示す)等の2価または3価の金属元素を含む複合酸化物、これらの複合酸化物において Nb の一部を Ta で置換したタンタル酸-チタン酸鉛の複合酸化物、およびこれらを組み合わせた複合酸化物などのペロブスカイト型酸化物単結晶を圧電体として用いた超音波プローブが期待されている。

【0004】前記超音波プローブの振動子に圧電材料としては、 10 mm 角以上の面積を持つ板状の圧電体で、大きい電気機械結合係数(例えば $k_p, k_t > 75\%$)と高い誘電率を示し、かつ個々の圧電素子において前記圧電・誘電体の特性が均一であることが望まれている。また、複合ペロブスカイト型酸化物圧電体は必ずしも単結晶出なくとも、特定包囲で圧電特性や誘電特性が優れた結晶粒が配向したものでもよい。

【0005】ところで、前記酸化物単結晶は従来より酸化鉛、酸化ホウ素等をフラックスとし、かつ酸化物単結晶の各成分を原料に用いて育成する、いわゆるフラックス法により製造されている。このフラックス法は、前記フラックス前記酸化物単結晶の原料を 1100°C 以上の高温で溶解した後、 850°C 以下の共晶温度付近まで単に徐冷して単結晶を析出する簡便な育成方法である。

【0006】しかしながら、前記フラックス法で溶液から前記酸化鉛を含む複合ペロブスカイト型酸化物単結晶を育成すると、有用でない低誘電率の酸化鉛と酸化ニオブからなるバクロー型の酸化物単結晶が発生し易く、目的とする前記複合ペロブスカイト型酸化物単結晶の特性を阻害する。さらに、前記ペロブスカイト型酸化物単結晶は $\langle 111 \rangle$ 方位が最も優勢な成長方位であるため、 $\langle 111 \rangle$ 方位に早く成長し易い。特に、 $\langle 111 \rangle$ 方位の成長が顕著である場合にはバクロー型の酸化物単結晶が育成され易くなる。また、このような場合には $\langle 111 \rangle$ 方位に伸びた矢じり形の単結晶になり易く、成長中に単結晶内部にフラックス成分からなるインクルージョンと呼ばれる包有物、成長応力歪、双晶などの欠陥が生じやすい。このような欠陥が生じると、超音波プローブの製作に必要な 10 mm 以上の大きい単結晶を育成した時に圧電特性や誘電特性にばらつきが起こる。

【0007】さらに、従来のフラックス法では単結晶を取り出すのにフラックスを除くことが必要になるため、量産性が劣るという問題を生じる。しかも、前記酸化物単結晶は全て固溶系の酸化物であるため、徐冷して結晶成長させると、それと共に組成が徐々に変化して、超音波プローブの振動子に用いた場合には特性の不均一化が起こる。その結果、超音波プローブの感度か実質的に低下したり、帯域が狭くなるという問題が生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大面積にし

ても単結晶内部に包有物、成長応力歪、双晶などの欠陥が生じず、しかも圧電特性や誘電特性に優れ、かつそれらの特性が均一な酸化物圧電単結晶の製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる酸化物圧電体の製造方法は、酸化物単結晶からなる基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエビタキシャル成長させて酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む複合ペロブスカイト型酸化物圧電体を製造する方法において、前記基板の格子面間隔を (a_x) 、前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔を (a_y) とした時、前記各格子面間隔の差 $(a_x - a_y)$ を0.05nm以下に設定することを特徴とするものである。

【0010】本発明に係わる酸化物圧電体の製造方法において、前記基板上に前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体をエビタキシャル成長させ、前記基板側および前記酸化物圧電体側にそれぞれ電極を配置し、0.01~1kV/mmの電圧を印加して分極した後、前記基板及び電極を除去することを許容する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる酸化物圧電体の製造方法を詳細に説明する。この酸化物圧電体の製造方法は、酸化物単結晶からなる基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエビタキシャル成長させて酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む複合ペロブスカイト型酸化物圧電体を製造するに際し、前記基板の格子面間隔を (a_x) 、前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔を (a_y) とした時、前記各格子面間隔の差 $(a_x - a_y)$ を0.05nm以下に設定する。

【0012】前記基板材料は、酸化物であればいかなるものでもよいが、特にペロブスカイト型酸化物単結晶やこれに類似した構造の酸化物単結晶であることが好ましい。前記ペロブスカイト型酸化物としては、例えばABO₃、またはA(B₁, B₂)O₃、[ただし、AはSr、Ca、Mg、Pb、Bi、La、Ce、NdおよびBaから選ばれるすくなくとも1つの元素、B、B₁、B₂はTi、Sn、Hf、Zr、Mo、Fe、Mn、Co、Cr、V、Ga、Al、Nbから選ばれるすくなくとも1つの元素を示す]の化学式で表されるものが用いられる。

【0013】前記基板材料である酸化物単結晶としては、例えばSrTiO₃、BaTiO₃、PbTiO₃、CaTiO₃、SrMoO₃、CeGaO₃、LaAlO₃、LaCoO₃、NdAlO₃、CeVO₃、BaSnO₃等を用いることができる。

【0014】前記基板材料である類似構造の酸化物単結晶としては、例えばLaGaO₃、YAlO₃等の希土類元素を含むGa、Alの酸化物であるGaFeO₃、型複合酸化物、またはNaCl型複合酸化物を用いることができる。前記GaFeO₃型複合酸化物は、格子定数が大きいため、面方位を選ぶ必要がある。例えば、この単結晶の{110}面を基板として用いると、この面の格子面間隔は前記ペロブスカイト型酸化物圧電体の{100}面の格子面間隔(この場合、格子定数に等しい)と前記格子面間隔の差 $(a_x - a_y)$ を0.05nm以下の条件を満たす。

【0015】前記基板のエビタキシャル成長面は、{100}面、{111}面、{110}面等がある。特に、前記基板のエビタキシャル成長面を{100}面にした場合には大面積のを短時間で作製でき、組成のばらつきも抑制できる。このため、圧電特性や誘電特性が優れ、かつこれらの特性のばらつきが少ない振動子を作製することが可能になる。

【0016】前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体を前記基板にエビタキシャル成長するには、通常、前記原料を貴金属、例えばPt、Rh、Auからなるルツボ内で溶融する。

【0017】前記基板へのエビタキシャル成長速度は、0.05~5mm/hの条件で行うことが好ましい。このような条件でエビタキシャル成長した複合ペロブスカイト型酸化物圧電体は、インクルージョンやクラックなどの欠陥発生をより効果的に防止することが可能になる。なお、前記基板に酸化物圧電体をエビタキシャル成長するに際し、前記基板表面に10nm~10μmの薄い貴金属、例えばPt、Rh、Ir、Ru等からなる電極を形成してもよい。

【0018】前記エビタキシャル成長時において、前記基板を5~200rpmの速度で回転することが欠陥発生を防止する観点から好ましい。前記基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエビタキシャル成長させる際の溶液温度は800~1100℃にすることが好ましい。

【0019】前記溶液の組成は、例えば亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛のペロブスカイト型酸化物圧電体を製造する場合、亜鉛ニオブ酸鉛(PZT)-チタン酸鉛(PT)と酸化鉛(PbO)を主成分とするフラックス組成(Flux)との組成がモル比でPZT-PT/Flux=20/80~50/50の範囲にすることが好ましい。前記フラックス成分は、主に酸化鉛(PbO)、酸化硼素(B₂O₃)および単結晶成分のすくなくとも1つの元素A(Zn、Mg、Ni、Fe、Co、Sc、In、Ybから選ばれるすくなくとも1つの元素)の酸化物(A酸化物)からなり、そのフラックス組成はPbO=60~100モル%、B₂O₃=0~40モル%、A酸

化物=0~40モル%にすることが好ましい。また、PbOの一部を PbF_2 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 などの鉛化合物で置換してもよい。また、 Li_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 MnO 、 CuO 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Ta_2O_5 を5モル%以下配合してもよい。

【0020】前記基板上にエピタキシャル成長される複合ペロブスカイト型酸化物単結晶は、例えば $Pb[(Zn_{1-x}Nb_{x/2})_{1-x}Ti_x]O_3$ （ただし、 x は $0.05 \leq x \leq 0.20$ を示す）、 $Pb[(Mg_{1-y}Nb_{y/2})_{1-y}Ti_y]O_3$ （ただし、 y は $0.20 \leq y \leq 0.40$ を示す）、 $Pb[(Ni_{1-z}Nb_{z/2})_{1-z}Ti_z]O_3$ （ただし、 z は $0.30 \leq z \leq 0.50$ を示す）、 $Pb[(Co_{1-u}Nb_{u/2})_{1-u}Ti_u]O_3$ （ただし、 u は $0.10 \leq u \leq 0.30$ を示す）、 $Pb[(A_{1-w}Nb_{w/2})_{1-w}Ti_w]O_3$ （ただし、 A はSc、In、Fe、Yおよび希土類元素から選ばれる1種、 w は $0.30 \leq w \leq 0.50$ を示す）にて表される組成物、もしくは前記式中のPbの一部を10モル%以内の量でNa、Sr、Ca、およびLaの少なくとも1種で置換した組成物、または前記式中のNbの一部をTaで置換した組成物であることが好ましい。

【0021】前記酸化物圧電体は、50~500 μm の厚さにすることが好ましい。前記酸化物圧電体の厚さを50 μm 未満にすると、圧電特性がばらつく恐れがある。一方、前記酸化物圧電体の厚さが500 μm を越えると、エピタキシャル成長中にパイロクロア型単結晶が生じ易く、またインクルージョン、ビット、双晶などの欠陥が発生する恐れがある。

【0022】前記基板の格子面間隔(a_s)と前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔(a_p)の差($a_p - a_s$)が0.05nmを越えると、前記基板表面に酸化物圧電体をエピタキシャル成長することが困難になったり、成長された前記酸化物圧電体にクラックが発生する恐れがある。より好ましい前記各格子面間隔の差は、0.005~0.05nmである。

【0023】前記基板上に前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体をエピタキシャル成長させた後、前記基板側および前記酸化物圧電体側にそれぞれ電極を配置し、0.01~1kV/mmの電圧を印加して分極することを許容する。この様な文局所五に前記基板及び電極は除去される。

【0024】以上説明した本発明によれば、酸化物単結晶からなる基板上に酸化鉛を主成分とし、酸化ニオブおよび酸化タンタルから選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む溶液をエピタキシャル成長させて複合ペロブスカイト型酸化物圧電体する際、前記基板の格子面間隔(a_s)と前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面

間隔(a_p)の差($a_p - a_s$)が0.05nm以下にすることによって、前記基板のある特定の格子面上に単結晶核が発生し、特定方位面のペロブスカイト型酸化物圧電体を育成できる。このため、成長中に不要なパイロクロア型結晶が発生したり、またフラックス法での育成のようにインクルージョン、ビットや双晶などの欠陥発生を防止することができる。

【0025】また、前記基板の格子面間隔が前記複合ペロブスカイト型酸化物圧電体の格子面間隔より小さいために、前記酸化物圧電体の面内に適度の圧縮応力が加えられるため、亀裂や割れ発生を防止できる。

【0026】さらに、前記酸化物圧電体の面内に適度の圧縮応力が加えられることによって、前記圧電体の双極子が面に垂直に向き易くなるため、容易に分極処理できると共に、超音波プローブを作製する場合の短冊状に加工する際に振動子に脱分極が生じるのを防止できる。

【0027】例えば、酸化物圧電体（または振動子）の特性にばらつきを生じないように完全に分極するには、通常、1kV/mmを越える電圧を印加する必要がある。本発明では、1kV/mm以下の小さい電圧の印加により基板上の圧電体を完全に分極することができる。この分極操作は、前記基板上に前記酸化物圧電体をエピタキシャル成長した状態で前記基板および前記圧電体側に電極をそれぞれ形成し、0.01~1kV/mmの電圧を前記電極間に印加することによりなされる。すなわち、前記基板にエピタキシャル成長した前記酸化物圧電体は分極され易い応力が加わるため、この状態で分極することにより、低い電圧で分極でき、前記酸化物圧電体の脱分極を防止できる。なお、前記基板に酸化物圧電体をエピタキシャル成長し、前記基板を除去した後、前記酸化物圧電体の両面に電極を形成して分極すると、完全分極に必要な電圧が高くなる。

【0028】したがって、本発明の方法により製造された酸化物圧電体を加工することにより得られた振動子は、前記圧電体本来の優れた圧電特性、つまり電気機械結合係数; k_{31} が80%以上と大きな値を有し、かつそのばらつきも0.5%以下に抑えることができる。

【0029】なお、本発明の方法により製造された酸化物圧電体を有する圧電素子を備える超音波プローブ（アレ型超音波プローブ）について図1を参照して詳細に説明する。

【0030】ペロブスカイト型鉛複合酸化物単結晶からなる複数の圧電体1は、バッキング材2上に互いに分離して接着されている。前記各々の圧電体1は図の矢印A方向に振動する。第1電極3は、前記各々の圧電体1の超音波送受信面からその側面およびおよび前記送受信面と反対側の面の一部に亘ってそれぞれ形成されている。第2電極4は、前記各々の圧電体1の前記送受信面と反対側の面に前記第1電極3と所望の距離隔ててそれぞれ形成されている。このような前記圧電体1、前記第1、

第2の電極3、4により圧電素子（超音波送受信素子）が構成される。音響マッチング層5は、前記各々の第1電極3を含む前記各圧電体1の超音波送受信面にそれぞれ形成されている。音響レンズ6は、前記各音響マッチング層5の全体に亘って形成されている。フレキシブル印刷配線板7は、前記各々の第1電極3に接続されている。アース電極板8は、前記各々の第2電極4に例えばはんだ付けにより接続されている。図示しない複数の導体（ケーブル）は前記フレキシブル印刷配線板7およびアース電極板8にそれぞれ接続される。

【0031】このような図1に示す構造の超音波プローブは、例えば次のような方法により作製される。まず、ペロブスカイト型酸化物単結晶板に導電膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術によりの超音波送受信面および前記送受信面と反対側の面に導電膜を残す。つづいて、前記単結晶片の超音波送受信面となる面に音響マッチング層を形成し、これらをバッキング材上に接着する。ひきつづき、ブレードを用いて前記音響マッチング層から前記単結晶片に亘って複数回切断することにより前記バッキング材上に第1、第2電極を有する互いに分離された複数の圧電体と前記各圧電体上にそれぞれ配置された複数の音響マッチング層が形成される。次いで、前記音響マッチング層に音響レンズを形成した後、フレキシブル印刷配線板を前記第1電極にそれぞれ接続し、前記第2電極にアース電極板を例えばはんだ付けにより接続し、さらに図示しない複数の導体（ケーブル）を前記フレキシブル印刷配線板およびアース電極板にそれぞれ接続することにより超音波プローブを作製する。

【0032】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

（実施例1）まず、純度が99.9%以上の PbO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および TiO_2 を、亜鉛酸ニオブ酸鉛（ $Pb[Zn_{1-x}Nb_x]O_3$ ；PZNと略す）とチタン酸鉛（ $PbTiO_3$ ；PTと略す）のモル比が91：9（つまり $Pb[(Zn_{1-x}Nb_x)_{0.91}Ti_{0.09}]O_3$ 、 $x=0.09$ 、91PZN-9PTと略す）になるように秤量し、この秤量物にフラックスとして酸化鉛（ PbO ）を91PZN-9PT/ $PbO=30/70$ になるように加えた。これらの粉末水を混合した後、この混合粉末約1.0kgを図2に示す内径70mm、容量500ccの筒状の白金容器11に入れた。この白金容器11を内径120mm、長さ200mmの縦型るつば状電気炉（図示せず）に設置し、1100℃の温度まで5.5時間かけて昇温した。この温度で5時間保持した後、白金棒で前記白金容器11内の溶液12を十分に攪拌して均一化し、さらに温度を1000℃まで下げた。つづいて、直径30mm、厚さ0.5mmの{100}面の $SrTiO_3$ 、単結晶からなる透明基板13（格子面間隔：0.391nm）を固定治具14の下

端に取り付け、この固定治具14により前記透明基板13を30rpmの速度で回転しながら、前記白金容器11内の溶液12に静かに浸漬し、この状態を4時間保持した。前記基板13の浸漬後、前記固定治具14により前記基板13を前記白金容器11から静かに引上げて取り出した。前記白金容器11から取り出した基板13は、前記電気炉内で室温まで冷却した後、炉外に取り出した。

【0033】取り出した基板13には色調が淡黄色でクラックやインクルージョン等の欠陥がなく、直径30mm、厚さ350μmの大きさの結晶15が成長していた。この結晶をX線回折で調べた。その結果、室温で菱面体のペロブスカイト型構造であり、格子面間隔が0.402nmであることがわかった。つまり、前記 $SrTiO_3$ 、単結晶からなる透明基板13の格子面間隔（ a_c ）が0.391nmで、前記酸化物結晶（圧電体）の格子面間隔（ a_r ）が0.402nmであることから、前記各格子面間隔の差（ $a_r - a_c$ ）は0.011nmである。また、前記結晶をX線ラウエ写真で調べたところ、明瞭なラウエ斑点を示し、板面が{100}面でエピタキシャル成長した単結晶であることが確認された。この単結晶をICPによる化学分析を行ったところ、ほぼ $X=0.09$ で、分析精度内で板面内での組成変動は全く認められなかった。

【0034】次いで、エピタキシャル成長された{100}面の単結晶を前記基板上に配置したまま、{100}面に平行に研磨して250μmの厚さに仕上げた。前記基板も同様にして250μmの厚さまで研磨した。この結果、 $SrTiO_3$ 、単結晶からなる基板とこの基板に成長されたペロブスカイト型圧電単結晶の全厚さは、500μmになった。つづいて、基板と単結晶の面に Ti/Au 電極をスパッタ法により形成し、150～250℃の絶縁オイル中で0.5kV/mmの電界を10分間印加した後、電界冷却して分極を行なった。分極後、前記基板を削り取り、直径30mm、厚さ230μmの圧電単結晶板を得た。

【0035】得られた圧電単結晶板から10mm角の板を切り出し、LCRメータにより静電容量を測定した。その結果、比誘電率が2700であった。また、前記圧電単結晶板を幅150μm、厚さ230μm、長さ10mmの短冊状振動子を切り出し、共振、反共振周波数を測定し、電気機械結合係数を算出した。その結果、電気機械結合係数 k_p は87.2～87.5%で、ばらつきが0.5%以下と極めて優れた圧電特性を有することがわかった。

【0036】さらに、前記単結晶板を用いて前述した図1に示すアレイ形超音波プローブを作製した。すなわち、前記91PZN-9PTの圧電単結晶板を加工して厚さ200μmの角板を作製した。得られた角板の上下面および側面に Ti/Au 導体膜をスパッタ法により蒸

着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。つづいて、前記角板の超音波送受信面となる面に音響マッチング層を形成した後、これらをパッキング材2上に接着した。ひきつづき、厚さ30 μ mのダイヤモンドブレードを用いて前記音響マッチング層から前記角板に亘って切り込み、120 μ mのピッチで短冊状に切断した。この切断により、前記パッキング材2上に第1、第2電極3、4を有する互いに分離された複数の圧電体1と前記各圧電体1上にそれぞれ配置された複数の音響マッチング層5が形成された。次いで、前記音響マッチング層5に音響レンズ6を形成した後、フレキシブル印刷配線板7を前記各々の第1電極3にそれぞれ半田付け接続し、アース電極板8を前記各第2電極4に半田付けにより接続し、さらに図示しない110 pF/m、長さ2mの複数の導体(ケーブル)をフレキシブル印刷配線板7およびアース電極板8にそれぞれ接続することにより前述した図1に示す構造のアレイ形超音波プローブを製造した。

【0037】得られたアレイ形超音波プローブについて、パルスエコー法により反射エコーを測定した。その結果、中心周波数が3.5 MHzのエコーが全素子に亘って得られた。感度は、従来のセラミックスより5 dB高く、周波数帯域は-5 dBで比帯域92%と広帯域となることがわかった。

【0038】(比較例1) まず、純度が99.9%以上のPbO、ZnO、Nb₂O₅、およびTiO₂を、亜鉛酸ニオブ酸鉛(Pb[Zn_{1-x}Nb_x]O₃; PZNと略す)とチタン酸鉛(PbTiO₃; PTと略す)のモル比が91:9(つまりPb[(Zn_{1-x}Nb_x)_{1-x}Ti_x]O₃, x=0.09, 91PZN-9PTと略す)になるように実施例1と同様に秤量し、この秤量物にフラックスとして酸化鉛(PbO)を91PZN-9PT/PbO=50/50になるように加えた。これらの粉末水を混合した後、この混合粉末約1.0 kgを前述した図2に示す内径70 mm、容量500 ccの筒状の白金容器11に入れた。この白金容器11を内径120 mm、長さ200 mmの縦型るつば状電気炉(図示せず)に設置し、1100°Cの温度まで5.5時間かけて昇温した。この温度で5時間保持した後、白金棒で前記白金容器11内の溶液12を十分に攪拌して均一化し、さらに温度を1000°Cまで下げた。つづいて、直径30 mm、厚さ0.5 mmの{100}面のMgO単結晶からなる基板13(格子面間隔: 0.421 nm)を固定治具14の下端に取り付け、この固定治具14により前記透明基板13を30 rpmの速度で回転しながら、前記白金容器11内の溶液12に静かに浸漬し、この状態を4時間保持した。前記基板13の浸漬後、前記固定治具14により前記基板13を前記白金容器11か

ら静かに引上げて取り出した。前記白金容器11から取り出した基板13は、前記電気炉内で室温まで冷却した後、炉外に取り出した。

【0039】取り出した基板には、色調が淡黄色で直径30 mm、厚さ350 μ mの大きさの結晶が成長していた。この結晶内部を調べたところ、多数のクラックが<100>方位に発生していることが確認された。この結晶をX線回折で調べた。その結果、室温で菱面体のペロブスカイト型構造であり、格子面間隔が0.396 nmであることがわかった。つまり、前記MgO単結晶からなる基板の格子面間隔(a₀)が0.421 nmで、前記酸化物結晶(圧電体)の格子面間隔(a₁)が0.396 nmであることから、前記基板の格子面間隔が前記圧電体の格子面間隔より大きく、それら格子面間隔の差(a₀-a₁)は-0.025 nmである。また、前記結晶をX線ラウエ写真で調べたところ、クラックが多いためラウエ斑点が不明瞭になっているが、板面が{100}面であることが確認された。この単結晶をICPによる化学分析を行ったところ、ほぼX=0.085~0.095であった。

【0040】次いで、エピタキシャル成長された{100}面の単結晶を前記基板上に配置したまま、{100}面に平行に研磨して300 μ mの厚さに仕上げた。前記基板も同様にして300 μ mの厚さまで研磨した。この結果、MgO単結晶からなる基板とこの基板に成長されたペロブスカイト型圧電単結晶の全厚さは、600 μ mになった。つづいて、基板と単結晶の面にTi/Au電極をスパッタ法により形成し、150~250°Cの絶縁オイル中で0.5 kV/mmの電界を10分間印加した後、電界冷却して分極を行なった。分極後、前記基板を削り取り、直径30 mm、厚さ250 μ mの圧電単結晶板を得た。

【0041】得られた圧電単結晶板から2 mm角の板を切り出し、LCRメータにより静電容量を測定した。その結果、比誘電率が3500であった。また、前記圧電単結晶板のクラックが発生されていない箇所から幅150 μ m、厚さ250 μ m、長さ4 mmの短冊状振動子を切り出し、共振、反共振周波数を測定し、電気機械結合係数を算出した。その結果、電気機械結合係数k₃₃'は68~80%で、ばらつきが大きい圧電特性を有することがわかった。この単結晶は、クラックが多いため超音波プローブの圧電素子(振動子)を作製することができなかった。

【0042】(実施例2) まず、純度が99.9%以上のPbO、MgO、Nb₂O₅、TiO₂およびB₂O₃を、マグネシウム酸ニオブ酸鉛(Pb[Mg_{1-x}Nb_x]O₃; PMNと略す)とチタン酸鉛(PbTiO₃; PTと略す)のモル比が67:33(つまりPb[(Mg_{1-x}Nb_x)_{1-x}Ti_x]O₃, x=0.33, 67PMN-33PTと略す)になるように秤量

し、この秤量物にフラックスとして酸化鉛 (PbO) と酸化マグネシウム (MgO) と酸化硼素 (B_2O_3)

[$\text{PbO} + \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 = 6/3/1$] を 67 PPM-33 PPT / ($\text{PbO} + \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$) = 25/75 になるように加えた。これらの粉末水を混合した後、この混合粉末約 1.3 kg を前述した図 2 に示す内径 70 mm、容量 500 cc の筒状の白金容器 11 に入れた。この白金容器 11 を内径 120 mm、長さ 200 mm の縦型ろつば状電気炉 (図示せず) に設置し、1050°C の温度まで 5.5 時間かけて昇温した。この温度で 5 時間保持した後、白金棒で前記白金容器 11 内の溶液 12 を十分に攪拌して均一化し、さらに温度を 950°C まで下げた。つづいて、直径 40 mm、厚さ 0.5 mm の {100} 面の SrTiO_3 単結晶からなる透明基板 13 (格子面間隔: 0.391 nm) を固定治具 14 の下端に取り付け、この固定治具 14 により前記透明基板 13 を 30 rpm の速度で回転しながら、前記白金容器 11 内の溶液 12 に静かに浸漬し、この状態を 6 時間保持した。前記基板 13 の浸漬後、前記固定治具 14 により前記基板 13 を前記白金容器 11 から静かに引き上げて取り出した。前記白金容器 11 から取り出した基板 13 は、前記電気炉内で室温まで冷却した後、炉外に取り出した。

[0043] 取り出した基板には色調が淡黄色でクラックやインクルージョン等の欠陥がなく、直径 40 mm、厚さ 450 μm の大きさの結晶が成長していた。この結晶を X 線回折で調べた。その結果、室温で菱面体のペロブスカイト型構造であり、格子面間隔が 0.403 nm であることがわかった。つまり、前記 SrTiO_3 単結晶からなる透明基板の格子面間隔 (a_s) が 0.391 nm で、前記酸化物結晶 (圧電体) の格子面間隔 (a_p) が 0.4032 nm であることから、前記各格子面間隔の差 ($a_s - a_p$) は 0.012 nm である。また、前記結晶を X 線ラウエ写真で調べたところ、明瞭なラウエ斑点を示し、板面が {100} 面でエピタキシャル成長した単結晶であることが確認された。この単結晶を ICP による化学分析を行ったところ、ほぼ $X = 0.32$ で、分析精度内で板面内での組成変動は全く認められなかった。

[0044] 次いで、エピタキシャル成長された {100} 面の単結晶を前記基板上に配置したまま、{100} 面に平行に研磨して 300 μm の厚さに仕上げた。前記基板も同様にして 300 μm の厚さまで研磨した。この結果、 SrTiO_3 単結晶からなる基板とこの基板に成長されたペロブスカイト型圧電単結晶の全厚さは、600 μm になった。つづいて、基板と単結晶の面に Ti/Au 電極をスパッタ法により形成し、150~250°C の絶縁オイル中で 0.3 kV/mm の電界を 10 分間印加した後、電界冷却して分極を行なった。分極後、前記基板を削り取り、直径 40 mm、厚さ 250 μm の

圧電単結晶板を得た。

[0045] 得られた圧電単結晶板から 10 mm 角の板を切り出し、LCR メータにより静電容量を測定した。その結果、比誘電率が 2200 であった。また、前記圧電単結晶板を幅 150 μm 、厚さ 250 μm 、長さ 10 mm の短冊状振動子を切り出し、共振、反共振周波数を測定し、電気機械結合係数を算出した。その結果、電気機械結合係数 k_{31} は 84.5~85.0% で、ばらつきが 0.5% 以下と極めて優れた圧電特性を有することがわかった。しかも、再分極しても k_{31} の値に全く変化がなく、振動子の裁断時に脱分極が生じないことが確認された。

[0046] さらに、前記単結晶板を用いて前述した図 1 に示すアレイ形超音波ブローブを作製した。すなわち、前記 91 PZT-9PT の圧電単結晶板を加工して厚さ 200 μm の角板を作製した。得られた角板の上下面および側面に Ti/Au 導体膜をスパッタ法により蒸着し、選択エッチング技術により前記角板の一方の側面に位置する前記導電膜部分および超音波送受信面となる面と反対側の面に位置する前記導電膜の一部を除去した。つづいて、前記角板の超音波送受信面となる面に音響マッチング層を形成した後、これらをバックング材 2 上に接着した。ひきつづき、厚さ 30 μm のダイヤモンドブレードを用いて前記音響マッチング層から前記角板に亘って切り込み、120 μm のピッチで短冊状に切断した。この切断により、前記バックング材 2 上に第 1、第 2 電極 3、4 を有する互いに分離された複数の圧電体 1 と前記各圧電体 1 上にそれぞれ配置された複数の音響マッチング層 5 が形成された。次いで、前記音響マッチング層 5 に音響レンズ 6 を形成した後、フレキシブル印刷配線板 7 を前記各々の第 1 電極 3 にそれぞれ半田付け接続し、アース電極板 8 を前記各第 2 電極 4 に半田付けにより接続し、さらに図示しない 110 pF/m、長さ 2 m の複数の導体 (ケーブル) をフレキシブル印刷配線板 7 およびアース電極板 8 にそれぞれ接続することにより前述した図 1 に示す構造のアレイ形超音波ブローブを製造した。

[0047] 得られたアレイ形超音波ブローブについて、パルスエコー法により反射エコーを測定した。その結果、中心周波数が 3.8 MHz のエコーが全素子に亘って得られた。感度は、従来のセラミックスより 5 dB 高く、周波数帯域は -5 dB で比帯域 90% と広帯域となることがわかった。

[0048]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば大面積にしても単結晶内部に包有物、成長応力歪、双晶などの欠陥が生じず、しかも圧電特性や誘電特性に優れ、かつそれらの特性が均一な酸化物圧電体を製造できる。その結果、得られた酸化物圧電体を振動子 (圧電素子) に適用することにより高感度、広帯域の大型の超音波ブ

13

14

ロープを実現でき、ひいては超音波診断装置や超音波探傷装置等に有効に利用できる等顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に寄り製造された酸化物圧電体を有する圧電素子を備えたアレイ形超音波プローブを示す斜視図。

【図2】本発明の実施例の単結晶を育成するための装置を示す概略図

【符号の説明】

1…圧電体、

* 2…バックング材、

3、4…電極、

5…音響マッチング層、

6…音響レンズ、

7…フレキシブル印刷配線板、

8…アース電極。

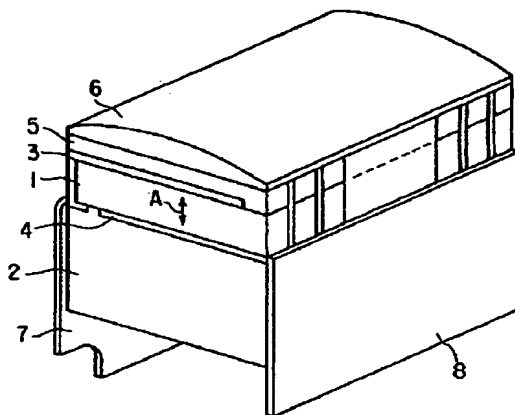
11…白金容器、

13…基板、

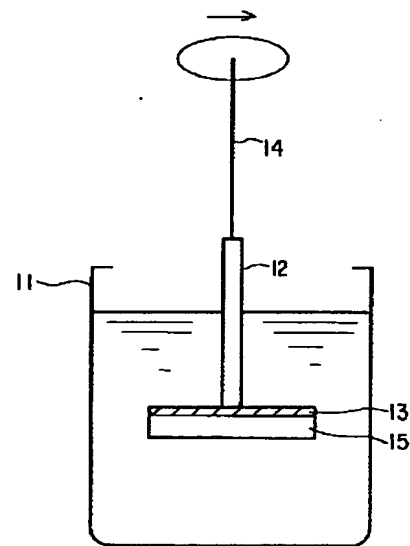
15…結晶。

*10

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.